

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3939846 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 39 846.3
㉔ Anmeldetag: 1. 12. 89
㉕ Offenlegungstag: 7. 6. 90

⑤① Int. Cl. 5:
C08 G 77/04

// C08J 3/14,
C08L 83:04,
B29B 9/00,
C09D 7/12,
C08L 83/04,21:00,
D21H 17/59,19/66

DE 3939846 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
02.12.88 JP 303940/88

⑦① Anmelder:
Toshiba Silicone Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Kolb, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ritter und Edler von
Fischern, B., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte; Nette, A.,
Rechtsanw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Kimura, Hiroshi; Saito, Kenji, Ohta, Gunma, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Feinteiliges Polyorganosiloxan

Feinteiliges Polyorganosiloxan, als Durchschnittszusammensetzung dargestellt durch die Formel

R_aSiO_b ,

worin R eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe darstellt und a und b Zahlen sind, die durch die Formeln $1 < a \leq 1,7$; $1 < b < 1,5$ und $a + 2b = 4$ definiert sind, wobei die Feinpartikel einen Durchschnittsteilchendurchmesser von 0,01 bis 100 μm aufweisen und jedes Feinpartikel in Kugelform vorliegt.

DE 3939846 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein feinteiliges Polyorganosiloxan, insbesondere Polyorganosiloxan-Feinpartikel, die kugelförmig sind und einen kleinen Durchschnittsteilchendurchmesser sowie eine einheitliche und homogene Zusammensetzung aufweisen.

Bekannt als Feinpartikel mit einer Siloxanbindung sind Feinpartikel von Kieselsäuren, wie pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure und gemahlener Quarz. Kieselsäurefeinpartikel werden als Additive für verschiedene Zwecke verwendet, wie zur Verdickung verschiedener Kunststoffe, zur Verleihung von Thixotropie an verschiedene Kunststoffe, zur Verhinderung der Zusammenlagerung von Pigmenten, zur Verstärkung von organischem Gummi, zur Aufbringung von Flüssigkeiten auf feine Partikel (zur Verwendung als Feinpartikel, die mit Flüssigkeiten imprägniert sind), zur Verhinderung des Blockens von Filmen, zur Glanzabschwächung von Beschichtungsmaterial, zur Verhinderung der Zusammenlagerung von Tonern und zur Regulierung der elektrischen Ladungen von Tonern.

Die Kieselsäurefeinpartikel weisen jedoch als Durchschnittszusammensetzung eine Formel von SiO_2 und ein großes wahres spezifisches Gewicht (der Einfachheit halber nachfolgend als "spezifisches Gewicht" bezeichnet) von ca. 2,0 auf, so daß, wenn sie in der Form einer Dispersion oder dgl. verwendet werden, eine Neigung zum Auftreten von Fällungstrennungen besteht. Da die Kieselsäurefeinpartikel ferner eine hohe Hydrophilie aufweisen, besitzen sie eine geringe Verträglichkeit mit verschiedenen Kunststoffen, was es schwierig macht, die Partikel mit den Kunststoffen zu vermischen, und die Partikel sind auch nicht für Einsatzzwecke geeignet, bei denen eine Wasserbeständigkeit gefordert ist.

Zum Zwecke der Verbesserung der Verträglichkeit und Wasserbeständigkeit ist ein Verfahren zur Herstellung von Feinpartikeln mit Hydrophobie vorgeschlagen worden. JP-A-63-6 062 offenbart ein Verfahren zur Behandlung eines feinen Pulvers von Kieselsäure mit einem Polyorganosiloxan mit einer hydrolysierbaren Gruppe oder einem Halogenatom an beiden Enden sowie mit einer Organosiliconverbindung, und JP-A(PCT)-57-5 00 738 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Kieselsäurefüllstoffen, wobei man ein Alkylsilikat, Wasser, das eine Alkoxygruppe im Alkylsilikat vollständig hydrolysiert, einen Alkohol und ein Hydrophobierungsmittel als ein Trialkylsilylierungsmittel einer Organosiliconverbindung in der Gegenwart eines basischen Katalysators vermischt (die hier verwendeten Bezeichnungen "JP-A" und "JP-A(PCT)" bedeuten eine "ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung" bzw. eine "ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung in PCT"). Die durch diese Verfahren erhaltenen Feinpartikel sind jedoch Partikel, die durch Oberflächenbehandlung anorganischen Kieselsäurepulvers mit einer Siliconverbindung erhalten werden. Deshalb weisen die durch solche Herstellungsverfahren erhaltenen Feinpartikel noch immer den Nachteil auf, daß ihr spezifisches Gewicht groß ist. Zudem ist das in obiger JP-A(PCT)-57-5 00 738 offenbarte Verfahren insofern ein kompliziertes Verfahren, als das Hydrophobierungsmittel der Organosiliconverbindung vor dem Auftreten einer Gelierung bei der Hydrolyse des Alkylsilikats zugefügt werden muß, und es besteht auch das Problem, daß es schwierig ist, Feinpartikel mit homogener Partikelkomponente und stabilen Eigenschaften zu erhalten.

Die folgenden Verfahren sind vorgeschlagen worden als Verfahren zum Erhalt gummiähnlicher Feinpartikel mit einer Hydrophobie und einem verminderten spezifischen Gewicht: JP-A-59-68 333 offenbart ein Verfahren, bei dem eine härtbare Polyorganosiloxanzusammensetzung in heißer Luft atomisiert wird, um sie zu härten; JP-A-62-2 43 621 offenbart ein Verfahren, bei dem eine zusätzliche flüssige Silikongummizusammensetzung vom Härtungstyp in Wasser emulgiert und die sich ergebende Emulsion dann in heißes Wasser von 25°C oder mehr eindispersiert werden, um dadurch die dispersierte Zusammensetzung zu Partikeln zu härten; und JP-A-63-17 959 offenbart ein Verfahren, bei dem die strukturellen Komponenten der zusätzlichen flüssigen Silikongummizusammensetzung vom Härtungstyp, beschrieben in obiger JP-A-62-2 43 621, bei einer niedrigen Temperatur von -60°C bis $+5^\circ\text{C}$ vermischt und dann in heißer Luft atomisiert werden, um dadurch die Zusammensetzung im atomisierten Zustand zu härten.

Bei diesen Verfahren ist es jedoch schwierig, Feinpartikel mit homogener Komponente und einem kleinen Durchschnittsteilchendurchmesser in einer Größenordnung von μm oder Feinpartikel mit einheitlich kugelförmiger Partikelform zu erhalten. Deshalb weisen die Teilchen den Nachteil auf, daß eine einheitliche Dispersion beim Vermischen mit Kunststoffen nur schwierig zu erreichen ist, und sie eignen sich nicht zur Zugabe zu Filmen oder dgl.

Die hier auftretenden Erfinder haben früher herausgefunden, daß als Feinpartikel mit einer Siloxanbindung Polymethylsilsesquioxanpartikel mit ausgezeichnetem Fließvermögen und einheitlicher Kugelform durch Hydrolyse erhalten werden können, wobei ein Methyltrialkoxysilan in einer wässrigen Lösung von Ammoniak, einem Amin oder dgl. kondensiert wird (siehe z.B. JP-A-60-13 813 und JP-A-63-77 940).

Die durch dieses Verfahren erhaltenen Feinpartikel besitzen zwar ein spezifisches Gewicht von ca. 1,32 und eine einheitliche Teilchenform, sie weisen jedoch eine geringe Elastizität auf. Deshalb können Probleme dahingehend auftreten, daß die Partikel die Materialien zerbrechen, wenn sie bei heiklen Materialien, die zu versiegeln sind, wie bei Halbleitern, angewandt werden, oder daß die Partikel per se bei Druckanwendung nicht nachgeben können, und im Ergebnis brechen die Partikel bei Anhäufung von Belastung. Des weiteren ist es immer noch nicht erreicht worden, Feinpartikel mit einer Kontrollfunktion der Verträglichkeit mit verschiedenen Kunststoffen oder mit einem Brechungsindex durch Einführung anderer organischer Gruppen als der Methylgruppe oder mit einer Modifikationsfunktion durch eine reaktive Gruppe bereitzustellen.

Die hier auftretenden Erfinder haben intensive Untersuchungen durchgeführt, um feinteiliges Polyorganosiloxan mit einem kleinen spezifischen Gewicht, kleinem Durchschnittsteilchendurchmesser, Kugelform, Hydrophobie oder mit verschiedenen eingeführten organischen Gruppen, homogener Zusammensetzung und einheitlicher Teilchengröße zu erhalten, wobei das Verfahren, das durch die hier auftretenden Erfinder in JP-A-1-2 17 039 früher vorgeschlagen wurde, in Betracht gezogen wurde. Als Ergebnis haben sich herausgefunden, daß die

angestrebten Polyorganosiloxan-Feinpartikel erhalten werden können, indem man zwei Arten von Alkoxysilanen in der Gegenwart einer organischen Säure hydrolisiert, um entsprechend zwei Organosilanole und/oder Teilkondensate dieser Hydrolysate zu erhalten, dieselben einer Polykondensationsreaktion unterwirft, um Partikel zu bilden, und dann die Partikel trocknet. Die vorliegende Erfindung ist auf der Grundlage dieser Erkenntnisse vollbracht worden.

Demgemäß ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, feinteiliges Polyorganosiloxan mit einem kleinen wahren spezifischen Gewicht, kleinem Teilchendurchmesser, Kugelform, Hydrophobie oder mit verschiedenen eingeführten organischen Gruppen, homogener Zusammensetzung und einheitlichem Teilchendurchmesser bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung des feinteiligen Polyorganosiloxans zur Verfügung zu stellen.

Das feinteilige Polyorganosiloxan der vorliegenden Erfindung wird als Durchschnittszusammensetzung durch die Formel



dargestellt, worin R eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe darstellt und a und b Zahlen sind, die durch die Formeln $1 < a \leq 1,7$; $1 < b < 1,5$ und $a + 2b = 4$ definiert sind, wobei die Feinpartikel einen Durchschnittsteilchendurchmesser von 0,01 bis 100 μm aufweisen und jedes Feinpartikel in Kugelform vorliegt.

In obiger Formel der Durchschnittszusammensetzung schließen Beispiele der substituierten oder unsubstituierten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppe eine Alkylgruppe ein, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl; eine Cycloalkylgruppe wie Cyclohexyl; eine Aralkylgruppe wie 2-Phenylpropyl; eine Arylgruppe wie Phenyl oder Toly; eine Alkenylgruppe wie Vinyl oder Allyl; und eine substituierte Kohlenwasserstoffgruppe, wie Chlormethyl, gamma-Chlorpropyl, gamma-Methacryloxypropyl, gamma-Glycidoxypropyl, 3,4-Epoxy cyclohexylethyl, gamma-Mercaptopropyl, gamma-Aminopropyl, N-(beta-Aminoethyl)-gamma-aminopropyl oder 3,3,3-Trifluorpropyl. Die an die Siliziumatome gebundenen Kohlenwasserstoffgruppen können von einer Art oder von mehreren Arten sein.

In obiger Formel der Durchschnittszusammensetzung sind a und b Zahlen, die durch die Formeln $1 < a \leq 1,7$; $1 < b < 1,5$ und $a + 2b = 4$ definiert sind.

Die Polyorganosiloxan-Feinpartikel der vorliegenden Erfindung weisen eine Durchschnittsteilchendurchmesser von 0,01 bis 100 μm , vorzugsweise 0,01 bis 20 μm , auf.

Das feinteilige Polyorganosiloxan der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren erhalten, das die folgenden Stufen umfaßt:

(Stufe 1) man hydrolisiert eine Mischung eines Organotrialkoxysilans, dargestellt durch die Formel (I)



worin R^1 eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe und R^2 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe darstellen, sowie eines Diorganodialkoxysilans, dargestellt durch die Formel (II)



worin R^1 und R^2 wie vorstehend definiert sind, in der Gegenwart einer organischen Säure teilweise oder ganz, um ein Organosilanol und/oder ein Teilkondensat davon zu erhalten,

(Stufe 2) man unterzieht die Organosilanole und/oder Teilkondensate davon einer Polykondensationsreaktion in einer wäßrigen Alkalilösung oder einer gemischten Lösung der wäßrigen Alkalilösung und eines organischen Lösungsmittels, um eine Dispersion des feinteiligen Polyorganosiloxans zu erhalten, und

(Stufe 3) man trocknet dann die Dispersion der Polyorganosiloxan-Feinpartikel.

Jede Stufe wird nachfolgend erläutert.

Stufe 1 ist eine Stufe zur teilweisen oder vollständigen Hydrolyse von zwei Arten von Organoalkoxysilanen, dargestellt durch die obigen Formeln (I) und (II), in der Gegenwart einer organischen Säure, um die entsprechenden Organosilanole und/oder Teilkondensate davon zu erhalten.

Beispiele der durch R^1 in den Formeln (I) und (II) dargestellten substituierten oder unsubstituierten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppe sind dieselben einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen, wie in den Gruppen R, die an die Siliziumatome in den Polyorganosiloxan-Feinpartikeln gebunden sind. Davon geht, wenn R^1 im Organoalkoxysilan der Formel (I) oder (II) eine einen Epoxyring enthaltende Gruppe, wie eine gamma-Glycidoxypropyl- oder eine 3,4-Epoxy cyclohexylethylgruppe, ist, ein Teil der Epoxyringe eine Ringöffnung ein, und zwar durch die Wirkung einer organischen Säure, die ein Katalysator für die Hydrolyse ist, oder durch die Wirkung des Alkali, das ein Katalysator für die Polykondensation ist. Insbesondere, wenn der Katalysator für die Polykondensation Ammoniak ist, führt die Ringöffnungsreaktion zur Bildung einer stickstoffhaltigen Gruppe. Es sollte jedoch festgestellt werden, daß die Ziele der vorliegenden Erfindung durch diese Resultate in keiner Weise beeinträchtigt werden.

In den Formeln (I) und (II) schließen Beispiele der substituierten oder unsubstituierten Alkylgruppen, dargestellt durch R^2 , eine Alkylgruppe ein, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl und eine substituierte Alkylgruppe wie Methoxyethyl, Ethoxyethyl oder Butoxyethyl. Bevorzugt unter diesen sind Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl, vom Standpunkt der Reaktionsgeschwindigkeit aus betrachtet.

Spezifische Beispiele des Organotrialkoxysilans der Formel (I) schließen Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltriisopropoxysilan, Methyltris(methoxyethoxy)silan, Ethyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltris(methoxyethoxy)silan, Phenyltrimethoxysilan, gamma-Chlorpropyltrimethoxysilan, gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, gamma-Glycidoxypentyltrimethoxysilan, 3,4-Epoxycyclohexylethyltrimethoxysilan und gamma-Mercaptopentyltrimethoxysilan ein. Diese können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

Spezifische Beispiele des Diorganodialkoxysilans der Formel (II) schließen Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan, gamma-Chlorpropylmethyldimethoxysilan, N-(beta-Aminoethyl)-gamma-aminopropylmethyldimethoxysilan und gamma-Glycidoxypentylmethyldimethoxysilan ein. Diese können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

Die Menge der durch die Formeln (I) und (II) dargestellten Organoalkoxysilane, die in Stufe 1 verwendet werden, ist so bemessen, daß die Menge des Diorganodialkoxysilans der Formel (II) 0,01 bis 2 Mol pro Mol des Organotrialkoxysilans der Formel (I) beträgt. Falls die Menge des Organodialkoxysilans (II) 2 Mol übersteigt, wird es schwierig, feinteiliges Polyorganosiloxan mit einer homogenen Zusammensetzung zu erhalten. Falls ferner die Menge davon weniger als 0,01 Mol beträgt, ist es unmöglich, eine Funktionalität durch Einführung einer organischen Gruppe oder Elastizität zu verleihen.

Die Hydrolysereaktion in Stufe 1 wird durchgeführt, indem man eine wäßrige Lösung einer organischen Säure als Katalysator, gelöst in überschüssigem Wasser, verwendet.

Die Verwendung der organischen Säure als Katalysator ist insofern vorteilhaft, als die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend hoch sein kann und das schließlich erhaltene feinteilige Polyorganosiloxan keine oder, falls überhaupt, nur eine sehr kleine Menge an Verunreinigungen, wie ionische Substanzen enthält, welche das Anwendungsgebiet des Produkts einschränken.

Beispiele der organischen Säure schließen Ameisen-, Essig-, Propion-, Monochloressig-, Oxal- und Zitronensäure ein. Bevorzugt unter diesen sind Ameisen- und Essigsäure, vom Standpunkt aus betrachtet, daß sie die Hydrolysereaktion sogar in kleinen Mengen wirksam beschleunigen und auch die Teilkondensationsreaktion der gebildeten Polyorganosilanolle inhibieren können.

Die Menge der eingesetzten organischen Säure schwankt in Abhängigkeit von den Arten der Organoalkoxysilane und auch der organischen Säure selbst. Die einschlägige Menge selbst liegt jedoch vorzugsweise im Bereich von 1×10^{-3} bis 1 Gewichtsteil, bevorzugt von 5×10^{-3} bis 0,1 Gewichtsteile, pro 100 Gewichtsteile des für die Hydrolyse der Organoalkoxysilane eingesetzten Wassers. Falls die Menge der organischen Säure unter $1 - 10^{-3}$ Gewichtsteilen liegt, kann die Reaktion nicht in hinreichendem Maße fortschreiten. Falls andererseits die Menge davon 1 Gewichtsteil überschreitet, verbleibt die organische Säure im entstehenden Reaktionssystem nicht nur als Verunreinigung mit einer sauren Gruppe in hoher Konzentration, sondern die erzeugten Organosilanolle neigen auch zu Kondensationen.

Die Menge des für die Hydrolysereaktion verwendeten Wassers beträgt vorzugsweise von 2 bis 10 Mol pro Mol des Organoalkoxysilans. Falls die Menge des Wassers unter 2 Mol liegt, kann die Hydrolysereaktion nicht in hinreichendem Maße fortschreiten. Falls die Menge davon 10 Mol übersteigt, scheiden sich Teilkondensate der Organosilanolle ab und fallen als gelähnliches Material aus.

Die Temperatur der Hydrolyse ist nicht besonders eingeschränkt, und die Hydrolyse wird bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen durchgeführt. Um jedoch die Organosilanolle in hoher Ausbeute zu erhalten, wird die Reaktion vorzugsweise durchgeführt, indem man die Temperatur bei 5 bis 80°C hält.

Stufe 2 ist eine Stufe, um feinteiliges Polyorganosiloxan durch eine Polykondensationsreaktion aus den Organosilanolle und/oder Teilkondensaten davon, wie sie in Stufe 1 anfallen, zu erhalten. Diese Reaktion in Stufe 2 wird in einer wäßrigen Alkalilösung oder in einer gemischten Lösung der wäßrigen Alkalilösung und eines organischen Lösungsmittels durchgeführt.

Das hier verwendete Alkali bedeutet ein Mittel, dessen wäßrige Lösung Basizität zeigt und nicht nur als Neutralisierungsmittel, um die in Stufe 1 verwendete organische Säure zu neutralisieren, sondern auch als Katalysator für die Polykondensationsreaktion in Stufe 2 dient. Beispiele des Alkali schließen Metallhydroxide, wie Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und organische Amine, wie Monomethylamin und Dimethylamin, ein. Bevorzugt unter diesen sind Ammoniak und organische Amine, vom Standpunkt aus betrachtet, daß sie nicht einmal eine geringe Menge an Verunreinigungen zurücklassen, welche das Anwendungsgebiet des feinteiligen Polyorganosiloxans einschränken. Wegen seiner niedrigen Toxizität und leichten Entfernbarkeit ist Ammoniak besonders bevorzugt.

Das Alkali wird in der Form einer wäßrigen Lösung verwendet, weil sie leicht zu handhaben ist und die Steuerung der Reaktion einfach ist.

Das Alkali wird in einer ausreichenden Menge verwendet, um die organische Säure zu neutralisieren und als Katalysator für die Polykondensationsreaktion wirksam zu reagieren. Falls beispielsweise Ammoniak als das Alkali verwendet wird, beträgt seine Menge 0,05 Gewichtsteile oder mehr pro 100 Gewichtsteile Wasser oder einer Mischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel.

In Stufe 2 wird das organische Lösungsmittel vorzugsweise in Kombination mit einer wäßrigen Lösung des Alkali verwendet, und zwar um Feinpartikel mit einem Durchschnittsteilchendurchmesser von 0,5 µm oder weniger und einer spezifischen Oberfläche von 100m²/g oder mehr zu erhalten.

Das verwendete organische Lösungsmittel ist vorzugsweise wasserlöslich, und Beispiele davon schließen Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Diacetonalkohol usw.; Glycole, wie Ethylenglycol, Propylenglycol usw.; Glycolether, wie Ethylenglycolmonoethylether usw.; Ketone wie Aceton; und zyklische Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan usw., ein. Diese können allein oder in Mischungen davon verwendet werden.

Die Polykondensationsreaktion in Stufe 2 wird durchgeführt, indem man die wäßrige Alkalilösung oder eine

gemischte Lösung der wäßrigen Alkalilösung und des organischen Lösungsmittels (nachfolgend zusammenfassend als "Alkalilösung" bezeichnet) in ein Reaktionsgefäß gibt und dann dazu die Organosilane oder Teilkondensate davon (nachfolgend zusammenfassend als "Silanolverbindungen" bezeichnet) zufügt, welche in Stufe 1 in der Form einer wäßrigen Lösung oder einer Lösung erhalten werden, die durch Verdünnen der wäßrigen Lösung der Silanolverbindung mit Wasser oder dem obigen organischen Lösungsmittel hergestellt wird (nachfolgend zusammenfassend als "Silanollösung" bezeichnet), um dadurch die Silanolverbindungen mit der Alkalilösung in Kontakt zu bringen, worauf gerührt oder einfach stehengelassen wird, je nach Wunsch und Notwendigkeit. 5

Die Art und Weise der Zugabe der Silanollösung zur Alkalilösung ist nicht besonders eingeschränkt.

Die Zugabegeschwindigkeit der Silanollösung ist ebenfalls nicht besonders eingeschränkt. Die optimale Zugabegeschwindigkeit kann bestimmt werden, z.B. durch die Arten der Silanolverbindungen, ob oder ob nicht die Alkalilösung ein organisches Lösungsmittel enthält, und die Art des organischen Lösungsmittels, falls verwendet. 10

Um auf spezifische Weise feinteiliges Polyorganosiloxan mit einem kleinen Durchschnittsteilchendurchmesser zu erhalten, wird die Silanollösung zur wäßrigen Alkalilösung über einen Zeitraum von vorzugsweise mindestens 5 Minuten, bevorzugter von 10 bis 240 Minuten zugegeben. 15

Falls die Silanollösung zu einer Alkalilösung, die ein organisches Lösungsmittel enthält, zugefügt wird, ist die Zugabe vorzugsweise innerhalb fünf Minuten beendet.

Indem man die Polykondensationsreaktion wie oben beschrieben durchführt, können Polyorganosiloxan-Feinpartikel als gelähnliche Dispersion mit Fließvermögen oder Thixotropie in Wasser oder einer gemischten Lösung aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel erhalten werden. 20

Das feinteilige Polyorganosiloxan der vorliegenden Erfindung wird in einer solchen Dispersion verwendet; im allgemeinen wird jedoch die Dispersion der Feinpartikel des weiteren einer Trocknung als Stufe 3 unterzogen. Falls Feinpartikel mit einer spezifischen Oberfläche von beispielsweise $100 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr erzeugt werden, ist Stufe 3 erforderlich, um eine Zerlegungsbehandlung zusammen mit der Trocknungsbehandlung einzuschließen, welche die Feinpartikel deaggregiert, um unabhängige Partikel abzutrennen und zu bilden. 25

Falls nur die Trocknungsstufe in Stufe 3 durchgeführt wird, kann ein Aggregat an Partikeln erhalten werden. Falls die Deaggregation zusammen mit der Trocknung in Stufe 3 durchgeführt wird, können Feinpartikel in unabhängiger Form voneinander erhalten werden.

Das Verfahren zur Trocknung oder Zerlegung der obigen Dispersion des feinteiligen Polyorganosiloxans ist nicht besonders eingeschränkt. Es ist jedoch notwendig, die Dispersion so weitgehend zu trocknen, daß die flüchtigen Anteile des durch die Trocknung der obigen Dispersion erhaltenen feinteiligen Pulvers auf 5 Gewichtsprozent oder weniger herabgesetzt wird, um feine Partikel mit einer spezifischen Oberfläche von $100 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr oder unabhängige oder kugelförmige Feinpartikel zu erhalten. 30

Die Trocknungs- und Zerlegungsbehandlung wird im allgemeinen unter Verwendung eines Mikron-Trockners (hergestellt von Hosokawa Micron K.K., Japan), eines Thermojet-Trockners (hergestellt von Seishinki Kigyo K.K., Japan) oder dgl. durchgeführt. 35

Die Bedingungen der obigen Stufen 2 und 3 werden nachfolgend im Hinblick auf den Durchschnittsteilchendurchmesser der Polyorganosiloxan-Feinpartikel zusammengefaßt. 40

Durchschnitts- durchmesser (μm)	Stufe 2 (Polykondensationsreaktion) Alkali-Lösung	Zugabe der Silanollösung	Rührdauer	Zeit- punkt der Parti- kelbildung	Zustand der Dispersion	Stufe 3 (Trocknung und/oder Zerlegung)
0,01—0,1	reich an Lösungsmitteln	Zusammen (innerhalb 5 Min.)	bis zur einheitlichen Vermischung	stehen- lassen	einheitliche Thixotropie	Zerlegung zusammen mit Trocknung
0,1—3	Wasser	Tropfenweise (mehr als 5 Min.)	bis zur Partikel- bildung	rühren	einheitliches Fließ- Vermögen	Trocknung und Zerlegung nach wirksamer Trocknung
3—100	Wasser/ organisches Lösungsmittel	Zusammen (innerhalb 5 Min.)	bis zur einheitlichen Vermischung	stehen- lassen	teilweise ausgefällte Partikel	Trocknung und Zerlegung nach wirksamer Trocknung

Es sollte jedoch festgestellt sein, daß die obige Zusammenstellung nur ein Beispiel von Bedingungen darstellt, die zum leichteren Verständnis der Stufen zusammengefaßt sind. In der Praxis sind des weiteren kompliziertere Bedingungen vorgesehen, und die Bedingungen der Stufen 2 und 3 sollen nicht auf die obigen beschränkt sein. 60

Das durch die vorliegende Erfindung erhaltene feinteilige Polyorganosiloxan weist einen kleinen Durchschnittsteilchendurchmesser von 0,01 bis $100 \mu\text{m}$ und Kugelform auf, so daß die Partikel leicht mit bzw. in verschiedenen Kunststoffen vermischt bzw. dispergiert werden können. Ein Durchschnittsteilchendurchmesser von 0,01 bis $20 \mu\text{m}$ ist bevorzugter, und zwar aus Gründen der Zugabe zu Kunststoffen und ihrer Dispergierbarkeit darin. 65

Gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens können Polyorganosiloxan-Feinpartikel, enthaltend verschiedene Arten von organischen Gruppen, welche durch herkömmliche Verfahren nur schwierig zu erzeugen waren, in hoher Ausbeute erhalten werden, und das so erzeugte feinteilige Polyorganosiloxan kann eine Zusammensetzung aufweisen, die sich in guter Übereinstimmung mit derjenigen der eingesetzten Rohmaterialien befindet. Gemäß des Verfahrens der vorliegenden Erfindung ist es ferner ebenfalls möglich, feinteiliges Polyorganosiloxan mit einer spezifischen Oberfläche von $100 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr zu erhalten.

Die Polyorganosiloxan-Feinpartikel, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten werden, dienen zur Verwendung als Füllstoffe oder Additive für Überzüge, Kunststoffe, Gummimaterialien, Papier oder dgl. Insbesondere sind die Feinpartikel zur Verwendung als Additiv zur Verbesserung der Oberflächengleiteigenschaften von Kunststofffilmen, als Füllstoff für durchsichtige Kunststoffe oder als Verstärkungsmittel geeignet. Ferner können die Polyorganosiloxan-Feinpartikel mit darin eingeführten organofunktionellen Gruppen auf vorteilhafte Weise zur Oberflächenmodifikation geformter Kunststoffartikel oder dgl. verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird nun in größerem Detail unter Bezug auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert, die Beispiele sollen jedoch den Rahmen der Erfindung nicht einschränken. Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich in den Beispielen alle Prozente, Teile, Verhältnisse oder dgl. auf das Gewicht.

Bewertungsverfahren

Die Eigenschaften des feinteiligen Polyorganosiloxans wurden durch die folgenden Bewertungsverfahren gemessen.

Durchschnittsteilchendurchmesser und Form:

Gemessen und betrachtet durch Elektronenmikroskop

Spezifische Oberfläche:

Gemäß BET-Methode

Spezifisches Gewicht der Masse:

Gemessen gemäß JIS K-5101

Beispiel 1

Stufe 1

In ein Reaktionsgefäß mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler und einem Rührer wurden 1836 Teile Wasser und dann 1 Teil Essigsäure gegeben, um eine einheitliche Lösung zu ergeben. Zu dieser Lösung wurden 2040 Teile Methyltrimethoxysilan und 360 Teile Dimethyldimethoxysilan unter Rühren der Lösung bei 30°C hinzugefügt. Als Ergebnis schritt die Hydrolyse voran, und die Temperatur stieg in 60 Minuten auf 60°C an, wobei eine durchsichtige flüssige Reaktionsmischung gebildet wurde. Die Reaktionsmischung wurde 10 Stunden lang gerührt und dann filtriert, wobei eine Silanollösung erhalten wurde.

Stufe 2

In ein Reaktionsgefäß mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler und einem Rührer wurden 1560 Teile Wasser und 40 Teile 28%iges wäßriges Ammoniak gegeben, und die resultierende Mischung wurde bei 25°C gehalten. Der Mischung wurden unter Rühren tropfenweise 400 Teile der in Stufe 1 erhaltenen Silanollösung über einen Zeitraum von ca. 10 Minuten zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Rühren 16 Stunden lang fortgesetzt, währenddessen sich feinteiliges Polymethylsiloxan abschied, wodurch die Reaktionsmischung in eine milchige Dispersion verwandelt wurde.

Stufe 3

Die in Stufe 2 erhaltene Dispersion wurde einer Trennung durch Zentrifugieren unterworfen, um feine Partikel niederzuschlagen, und der sich ergebende Niederschlag wurde herausgenommen und in einem Trockner bei 200°C während 24 Stunden getrocknet. Auf diese Weise wurden 110 Teile weiße Feinpartikel erhalten. Diese Ausbeute entsprach 94,8% der theoretischen Ausbeute, bezogen auf Methyltrimethoxysilan.

Die Untersuchung mit einem Elektronenmikroskop zeigte, daß fast alle Partikel kugelförmig waren und die Partikel einen maximalen Teilchendurchmesser von $2 \mu\text{m}$, einen minimalen Teilchendurchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ und einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von $1 \mu\text{m}$ aufwiesen.

Die oben erhaltenen Feinpartikel wurden in einen Porzellantiegel gegeben und bei 900°C in Luft pyrolysiert. Im Ergebnis wog der Pyrolyserückstand 87,0% der Feinpartikel, und dieser Wert lag nahe am theoretischen Wert, 87,4%, für die Oxidationspyrolyse von Polymethylsiloxan zu Siliziumdioxid. Durch Röntgenanalyse wurde sichergestellt, daß der Pyrolyserückstand amorphe Kieselsäure war. Aus diesen analytischen Ergebnissen wurde bestätigt, daß die oben erhaltenen weißen feinen Partikel Polymethylsiloxan waren.

Beispiel 2

Feinteiliges Polyorganosiloxan wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß die Polykondensation in Stufe 2 wie folgt durchgeführt wurde.

In ein Reaktionsgefäß mit Thermometer, Rückflußkühler und Rührer wurden 300 Teile Methanol, 300 Teile

Wasser und 15 Teile 28%iges wäßriges Ammoniak gegeben und die resultierende Mischung wurde bei 25°C gehalten. Zu der Mischung wurden unter Rühren 300 Teile der in Stufe 1 von Beispiel 1 erhaltenen Silanollösung über einen Zeitraum von ca. 10 Sekunden gegeben. Nach der Zugabe wurde die resultierende Mischung ca. 60 Sekunden lang gerührt. Es wurde aufgehört zu rühren und die resultierende Mischung wurde 24 Stunden lang stehengelassen. Als Ergebnis wurde feinteiliges Polyorganosiloxan gebildet und sedimentiert. Die so sedimentierten feinen Partikel wurden in derselben Weise wie in Stufe 3 von Beispiel 1 behandelt und dadurch feinteiliges Polyorganosiloxan mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 15 µm, einem minimalen Teilchendurchmesser von 5 µm und einem Durchschnittsteilchendurchmesser von 8 µm erhalten. Durch Untersuchung mit einem Elektronenmikroskop wurde festgestellt, daß fast alle Teilchen kugelförmig waren.

5

10

Beispiel 3

Stufe 1

Eine Silanollösung wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß 2025 Teile Wasser, 0,75 Teile Essigsäure, 1530 Teile Methyltrimethoxysilan und 1350 Teile Dimethyldimethoxysilan verwendet wurden.

15

Stufe 2

Feinteiliges Polyorganosiloxan wurde in derselben Weise wie in Beispiel 2 erhalten, mit der Ausnahme, daß 300 Teile Silanollösung, wie oben in Stufe 1 erhalten, 600 Teile Wasser und 15 Teile 28%iges wäßriges Ammoniak verwendet wurden.

20

Stufe 3

25

Die so erhaltenen Feinpartikel wurden in derselben Weise wie in Stufe 3 von Beispiel 1 behandelt und dadurch faßt kugelförmige Polyorganosiloxan-Feinpartikel mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 5 µm, einem minimalen Teilchendurchmesser von 2 µm und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von ca. 3 µm erhalten.

30

Beispiel 4

Dieselben Vorgehensweisen wie in Beispiel 3 wurden wiederholt, mit der Ausnahme, daß in Stufe 2 300 Teile Silanollösung, wie in Stufe 1 von Beispiel 3 erhalten, und eine gemischte Lösung aus 450 Teilen Wasser und 150 Teilen Methanol anstatt 600 Teilen Wasser verwendet wurden.

35

Als Ergebnis wurden Polyorganosiloxan-Feinpartikel in der Form von Aggregaten erhalten, die aus einer großen Anzahl kugelförmiger Partikel mit einem Teilchendurchmesser von 4 bis 8 µm zusammengesetzt waren. Die Aggregate wurden dann mittels einer Jet-Mühle zerlegt, dadurch wurden Feinpartikel mit einem Durchschnittsteilchendurchmesser von 5 µm erhalten.

40

Vergleichsbeispiel

250 Teile derselben Mischung von Alkoxysilanen, wie in Beispiel 1 eingesetzt, wurden direkt (ohne Hydrolyse) einer gemischten Lösung von 1725 Teilen Wasser, das kein organisches Lösungsmittel enthielt, und 100 Teilen 28%igem wäßrigem Ammoniak über eine Zeitdauer von ca. 10 Sekunden in derselben Weise wie in Stufe 2 von Beispiel 3 zugefügt.

45

Die resultierende Mischung wurde dann gerührt und in derselben Weise wie in Beispiel 2 stehengelassen. Nach der Behandlung wurde in der Reaktionsmischung beobachtet, daß eine ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche der Reaktionsmischung schwamm und eine große Masse an Gel am Boden des Reaktionsgefäßes gebildet wurde.

50

Beispiel 5

Stufe 1

55

Eine Silanollösung wurde in derselben Weise wie in Stufe 1 von Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß anstatt 360 Teilen Dimethyldimethoxysilan, wie in Beispiel 1 eingesetzt, 660 Teile gamma-Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan verwendet wurden.

60

Stufe 2

In ein Reaktionsgefäß mit lediglich einem Rührer wurden 5400 Teile Methanol und 90 Teile 28%iges wäßriges Ammoniak gegeben. Zu der Mischung wurden 2700 Teile der in Stufe 1 erhaltenen Silanollösung zugefügt, und die Reaktionsmischung wurde ca. 5 Minuten lang gerührt, um eine einheitliche Mischung zu ergeben. Das Rühren wurde dann angehalten und die Mischung stehengelassen, um eine Reaktion ablaufen zu lassen. Nachdem das Rühren eingestellt wurde, stieg die Viskosität der Reaktionsmischung graduell an, und in 3 Stunden verwandelte sich die Mischung in eine gelähnliche Dispersion mit keinem Fließvermögen, jedoch mit Thixotro-

65

pie.

Stufe 3

Die in Stufe 2 erhaltene Dispersion wurde mit einem Thermojet-Trockner zerlegt, während die Dispersion in heißer Luft bei 150°C getrocknet wurde.

Als Ergebnis der Behandlungen in den Stufen 1 bis 3 wurde feinteiliges Polyorganosiloxan mit einer spezifischen Oberfläche von 450 m²/g, einem spezifischen Gewicht der Masse von 35 g/l und einem flüchtigen Anteil, gemessen nach 60minütigem Trocknen bei 150°C, von 2% oder weniger erhalten.

Beispiel 6

Dieselben Vorgehensweisen wie in Beispiel 5 wurden wiederholt, mit der Ausnahme, daß 45 Teile N-(beta-Aminoethyl)-gamma-aminopropylmethyldimethoxysilan in Stufe 2 anstatt 45 Teilen in 90 Teilen 28%igem wäßrigen Ammoniak verwendet wurden, um feinteiliges Polyorganosiloxan mit einer spezifischen Oberfläche von 550 m²/g und einem spezifischen Gewicht der Masse von 300 g/l zu erhalten.

Beispiel 7

Eine Silanollösung wurde in derselben Weise wie in Stufe 1 von Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß die Menge an Dimethyldimethoxysilan auf 120 Teile und die Menge an Wasser auf 1692 Teile abgeändert wurden.

Stufen 2 und 3 waren dieselben wie in Beispiel 5 um feinteiliges Polyorganosiloxan zu erhalten.

Das so erhaltene feinteilige Polyorganosiloxan hatte einen maximalen Teilchendurchmesser von 0,06 µm, einen minimalen Teilchendurchmesser von 0,03 µm, einen Durchschnittsteilchendurchmesser von 0,04 µm und eine spezifische Oberfläche von 450 m²/g.

Beispiel 8

Feinteiliges Polyorganosiloxan wurde in derselben Weise wie in Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß 1836 Teile Methyltrimethoxysilan, 222 Teile Vinyltrimethoxysilan und 360 Teile Dimethyldimethoxysilan verwendet wurden.

Die so erhaltenen Feinpartikel wurden derselben Behandlung wie in Stufe 3 von Beispiel 1 unterzogen, um im wesentlichen kugelförmige Polyorganosiloxan-Feinpartikel mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 1,5 µm, einem minimalen Teilchendurchmesser von 0,5 µm und einem Durchschnittsteilchendurchmesser von ca. 0,8 µm zu erhalten.

Beispiel 9

Feinteiliges Polyorganosiloxan wurde in derselben Weise wie in Beispiel 2 erhalten, mit der Ausnahme, daß 1600 Teile Wasser in Stufe 2 anstatt 300 Teilen Methanol und 300 Teilen Wasser verwendet wurden, unter Einsatz von 1836 Teilen Methyltrimethoxysilan, 298 Teilen Phenyltrimethoxysilan, 3 Teilen Essigsäure und 2025 Teilen Wasser.

Die so erhaltenen feinen Partikel wurden derselben Behandlung wie in Stufe 3 von Beispiel 1 unterzogen, um kugelförmige Feinpartikel mit einem maximalen Teilchendurchmesser von 5 µm, einem minimalen Teilchendurchmesser von 0,8 µm und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von ca. 2 µm zu erhalten.

Beispiel 10

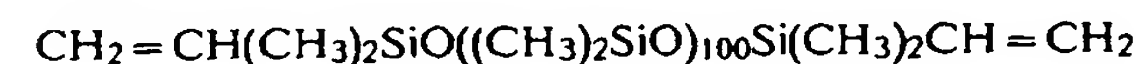
Eine Silanollösung wurde in derselben Weise wie in Stufe 1 von Beispiel 1 erhalten, mit der Ausnahme, daß 2064 Teile Hexyltrimethoxysilan, 240 Teile Dimethyldimethoxysilan und 2 Teile Essigsäure verwendet wurden.

Die Stufen 2 und 3 waren dieselben wie in Beispiel 4, um feinteiliges Polyorganosiloxan zu erhalten.

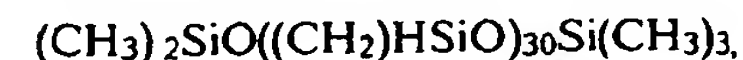
Das so erhaltene feinteilige Polyorganosiloxan hatte einen maximalen Teilchendurchmesser von 5 µm, einen minimalen Teilchendurchmesser von 0,4 µm und einen Durchschnittsteilchendurchmesser von 1,2 µm.

Vergleichsbeispiel 2

Zu 100 Teilen Dimethylpolysiloxan mit Vinylgruppen an beiden Enden, als Durchschnittszusammensetzung dargestellt durch die Formel



wurden zwei Teile Methylhydrogenpolysiloxan, als Durchschnittszusammensetzung dargestellt durch die Formel



eine Isopropylalkohollösung von Platinsäurechlorid in einer Menge von 10 ppm, berechnet als Platin, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siloxane, und 0,1 Teile 3-Methyl-1-butin-3-ol gegeben.

Die sich ergebende Mischung wurde in einem Sprühtrockner mit einem Durchmesser von 2 m und einer Höhe von 4 m mit einer rotierenden Düse atomisiert und gehärtet, um ein gehärtetes Pulver mit einer Rate von 50 kg/hr zu erhalten.

Die Einlaßtemperatur der Heißluft in den Sprühtrockner betrug 230°C.

Das gehärtete Produkt wurde mittels eines Zyklons gesammelt. Als Ergebnis einer Untersuchung mit einem Scanner-Elektronenmikroskop wurde festgestellt, daß das gehärtete Produkt ein kugelförmiger Gummi aus Partikeln mit einem Teilchendurchmesser von 2 bis 30 µm und das kugelförmige Gummipulver ein Masseprodukt mit einem Durchmesser von 3 mm oder weniger waren.

Die oben erhaltenen Ergebnisse werden nachfolgend in der Tabelle zusammen mit den Eigenschaften der erhaltenen Feinpartikel gezeigt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle

	Beispiele										Vergleichs- beispiel I
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Stufe 1											
Trialkoxysilan (Gewichtsteile)											
Methyltrimethoxysilan	2040	2040	1530	1530	2040	2040	2040	1836	1836	—	212,5
Vinyltrimethoxysilan	—	—	—	—	—	—	—	222	—	—	—
Phenyltrimethoxysilan	—	—	—	—	—	—	—	—	298	—	—
Hexyltrimethoxysilan	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2064	—
Dialkoxysilan (Gewichtsteile)											
Dimethyldimethoxysilan	360	360	1350	1350	—	—	120	360	360	240	37,5
gamma-Glycidoxypromylmethyl- dimethoxysilan	—	—	—	—	660	660	—	—	—	—	—
Essigsäure (Gewichtsteile)	1	1	0,75	0,75	1	1	1	1	3	2	—
Wasser (Gewichtsteile)	1,836	1,836	2,025	2,025	1,836	1,836	1,692	1,836	2,025	1,836	—
T/D*)	15/3	15/3	5/5	5/5	15/3	15/13	15/1	15/3	15/3	15/3	15/3
Stufe 2											
28%ige wäßrige Ammoniaklösung (Teile)	40	15	15	15	90	45	90	40	15	15	100
Wasser	1560	300	600	450	—	—	—	1560	1600	450	1725
Methanol (Teile)	—	300	—	150	5400	5400	5400	—	—	150	—
N-(beta-Aminoethyl)-gamma-amino- propylmethyl-dimethoxysilan (Teile)	—	—	—	—	—	45	—	—	—	—	—
Silanollösung (Teile)	400	300	300	300	2700	2700	2700	400	300	300	—
Gebildete Feinpartikel											
Trockengewicht (Teile)	110	86	88	81	800	810	680	114	94	88	—
Ausbeute (%)	94,8	99	85,8	83,5	82,3	80,5	90,0	85	90	80	—
Form	kugel- förmig	kugel- förmig	kugel- förmig	kugel- förmig	kugel- förmig	kugel- förmig	kugel- förmig	kugel- förmig	kugel- förmig	kugel- förmig	**)

*) Molverhältnis von Trialkoxysilan und Dialkoxysilan.

**) Feinpartikel wurden nicht gebildet, sondern eine ölige Schicht und eine Gelmasse.

Anwendungsbeispiel

0,5 Teile der in Beispiel 1 erhaltenen Feinpartikel und 99,5 Teile eines Polypropylenpulvers (Schmelzpunkt: 162°C) wurden mit einem Henschel-Mixer vermischt. Die sich ergebende Mischung wurde mit einem Doppelschraubenextruder bei 250°C extrudiert und pelletiert, um Chips aus der obigen Zusammensetzung zu erhalten. 5

Die Chips wurden bei 40°C unter Verwendung eines Zweischicht-Metallauslaßkopfes von 250°C coextrudiert und dann abgekühlt, um sich zu verfestigen, wodurch ein Zweischichtfilm erhalten wurde.

Der Film wurde auf 140°C erhitzt, mit einem fünffachen Streckverhältnis in Maschinenrichtung gestreckt und dann sofort auf 40°C abgekühlt.

Der Film wurde in eine Spannvorrichtung, die bei 160°C gehalten wurde, eingeführt und dann mit einem 8fachen Streckverhältnis in der Breite gestreckt. 10

Die Dicke des Films betrug nach der Streckbehandlung 20 µm, und die Schichtdicke des Ethylen-Propylen-Copolymer darin war 3 µm.

Der erhaltene Film war durchsichtig. Als die Filme aneinander gerieben wurden, zeigte der Film gutes Gleitvermögen. Zudem wurde die Filmoberfläche nicht weiß, sogar wenn die Filme wiederholt aneinander gerieben wurden, und die Durchsichtigkeit blieb erhalten. 15

Anwendungsvergleichsbeispiel

Es wurde ein Film in der gleichen Weise wie in vorstehendem Anwendungsbeispiel hergestellt, mit der Ausnahme, daß die in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Feinpartikel anstatt der in Beispiel 1 erhaltenen Feinpartikel eingesetzt wurden. 20

Als die erhaltenen Filme aneinander gerieben wurden, war das Gleitvermögen gering, und als die Anzahl der Reibvorgänge erhöht wurde, wurde die Filmoberfläche weiß.

Als Ergebnis der Betrachtung der weiß gewordenen Filmoberfläche unter einem Scanner-Elektronenmikroskop wurde festgestellt, daß sich die in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Feinpartikel vom Film abtrennten. 25

Indem die Erfindung im Detail und unter Bezug auf spezifische Ausgestaltungen davon beschrieben worden ist, wird es für einen Fachmann offensichtlich sein, daß verschiedene Abänderungen und Modifikationen vorgenommen werden können, ohne von Inhalt und Umfang der Erfindung abzuweichen. 30

Patentansprüche

1. Feinteiliges Polyorganosiloxan, als Durchschnittszusammensetzung dargestellt durch die Formel

R_aSiO_b , 35

worin R eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe darstellt und a und b Zahlen sind, die durch die Formeln $1 < a \leq 1,7$; $1 < b < 1,5$ und $a + 2b = 4$ definiert sind, wobei die Feinpartikel einen Durchschnittsteilchendurchmesser von 0,01 bis 100 µm aufweisen und jedes Feinpartikel in Kugelform vorliegt. 40

2. Feinteiliges Polyorganosiloxan gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R in der Formel eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aalkyl-, Aryl-, Alkenyl- oder substituierte Kohlenwasserstoffgruppe ist.

3. Feinteiliges Polyorganosiloxan gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchschnittsteilchendurchmesser 0,01 bis 20 µm beträgt.

4. Feinteiliges Polyorganosiloxan gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Feinpartikel einen flüchtigen Anteil von 5 Gewichtsprozent oder weniger aufweisen. 45

5. Verfahren zur Herstellung von feinteiligem Polyorganosiloxan, wobei man: eine Mischung eines Organotrialkoxysilans, dargestellt durch die Formel (I)

$R^1Si(OR^2)_3$ (I) 50

worin R¹ eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe und R eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe darstellen, sowie eine Diorganodialkoxysilans, dargestellt durch die Formel (II) 55

$(R^1)_2Si(OR^2)_2$ (II)

worin R¹ und R² wie vorstehend definiert, sind in solchen Mengen, daß die Menge des Diorganodialkoxysilans 0,01 bis 2 Mol pro Mol des Organotrialkoxysilans beträgt, in der Gegenwart einer organischen Säure teilweise oder vollständig hydrolysiert, um dadurch ein Organosilanol und/oder ein Teilkondensat davon zu erhalten. 60

die genannten Organosilanole und/oder Teilkondensate davon einer Polykondensationsreaktion in einer wäßrigen Alkalilösung oder einer gemischten Lösung der wäßrigen Alkalilösung und eines organischen Lösungsmittels unterzieht, um dabei eine Dispersion von feinteiligem Polyorganosiloxan zu erhalten, und dann die Dispersion trocknet, um das genannte feinteilige Polyorganosiloxan von der Dispersion abzutrennen. 65

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel in einer Menge von 1×10^{-3} bis 1 Gewichtsteil pro 100 Gewichtsteile Wasser verwendet wird, das für die Hydrolyse

eingesetzt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Hydrolyse eingesetzte Wassermenge 2 bis 10 Mol pro Mol Organotrialkoxysilan beträgt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse bei einer Temperatur von 5 bis 60°C durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkali ein Metallhydroxid, Ammoniak oder ein organisches Amin ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkali in einer Menge von 0,05 Gewichtsteilen oder mehr pro 100 Gewichtsteile Wasser oder einer Mischung aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel eingesetzt wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel mindestens ein Lösungsmittel ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Glycolen, Glycolethern, Ketonen und zyklischen Ethern.

12. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensationsreaktion in einer solchen Weise durchgeführt wird, daß die Organosilanole und/oder Teilkondensate davon der wäßrigen Alkalilösung oder der gemischten Lösung der wäßrigen Alkalilösung und des organischen Lösungsmittels zugefügt werden.

13. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung zusammen mit einer Deaggregation durchgeführt wird.